Über

NITROSODIMETHYLANILIN.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

C. SCHRAUBE

aus Halberstadt.

Im März 1875.

STRASSBURG,

Druck von H. L. Kayser, Pergamentergasse, 1.

1875.

Über

NITROSODIMETHYLANILIN.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

C. SCHRAUBE

aus Halberstadt.

Im März 1875.

STRASSBURG,

Druck von H. L. Kayser, Pergamentergasse, 1.

1875.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0058

Seit Mitscherlichs Entdeckung des Nitrobenzols im Jahre 1834 ist die Anzahl der Nitroverbindungen in der aromatischen Gruppe eine ausserordentlich grosse geworden. Es existirt in der That kaum eine Substanz auf diesem Gebiete, welche mit Salpetersäure zusammengebracht nicht mindestens ein Nitroderivat lieferte und so ist es erklärlich, dass in den Arbeiten der letzten Decennien die Geschichte der Nitrokörper eine besonders hervorragende Stelle spielt.

Bei den Nitrosoderivaten ist gerade das Umgekehrte der Fall.

Ausser den wenigen Nitrosoverbindungen, welche die Nitrosogruppe am Stickstoff enthalten und den zwei von Baeyer entdeckten zur fetten Reihe gehörigen Harnsäureabkömmlingen, Violursäure und Nitrosomalonsäure, in denen die Nitrosogruppe mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, waren bis zur Auffindung des Nitrosodimethylanilin durch Baeyer und Caro gar keine Nitrososubstitutionsproducte mit Sicherheit bekannt.

Diese Entdeckung eines den Nitroverbindungen völlig entsprechenden aromatischen Nitrosoderivats ist nun der Ausgangspunkt einer Reihe von Untersuchungen im hiesigen Laboratorium geworden, aus denen hervorgeht, dass die Nitrosogruppe in ähnlicher Weise, wenn auch nicht immer unter denselben Bedingungen, in aromatische Körper eingeführt werden kann, wie die Nitrogruppe.

Das Studium dieses ersten aromatischen Nitrosoderivats verdient desshalb ein ganz besonderes Interesse und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer die von ihm angefangene Untersuchung weiter geführt und mich bemüht die Geschichte des Nitrosodimethylanilins, so weit es mir möglich war, nach allen Seiten hin aufzuklären.

Die erste Nitrosoverbindung, welche aufgefunden wurde, war das im Jahre 1863 von Th. Werthheim entdeckte Nitrosopiperidin[1]; es gelang nicht dasselbe durch Reduction in eine entsprechende Amidoverbindung überzuführen, vielmehr wurde bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf dasselbe Piperidin zurückgebildet.

Bald darauf veröffentlichte A. Baeyer[2] seine ausführliche Arbeit über Harnsäurederivate, unter welchen wir wiederum einen Nitrosokörper, die Nitrosobarbitursäure antreffen. Das von dem genannten Forscher ausgeführte genaue Studium dieses Körpers liess neue

1. Liebigs Annalen 127, 75.
2. Liebigs Annalen 127, 209.

Einblicke in das Verhalten der noch so wenig bekannten Verbindungen gewinnen. Es zeigte sich hier, dass die Nitrosogruppe einerseits durch Oxydation in die Nitrogruppe, andererseits durch Reduction in die Amidogruppe übergeführt werden konnte, ein Umstand, der beim Nitrosopiperidin nicht beobachtet worden war. Es schienen hier also besondere Bedingungen, welche bei jener Verbindung nicht erfüllt waren, vorzuliegen, welche einen solchen Unterschied in dem Verhalten der Gruppe NO veranlassten, doch waren nicht Thatsachen genug bekannt, welche gestatteten den Grund dieser Erscheinung zu erklären.

Das fast in derselben Zeit von Geuther und Kreutzhage[1] dargestellte Nitrosodiäthylamin liess wiederum weder Reduction noch Oxydation der Nitrosogruppe zu. Als Umsetzungsproduct konnte auch hier nur eine Rückbildung von Diaethylamin constatirt werden. Von besonderem Werth aber war die Auffindung des Nitrosodiaethylamin dadurch, dass hier zuerst die Gegenwart einer Imidgruppe in dem, die Nitrosoverbindung bildendem Körper mit voller Sicherheit feststand, deren Wasserstoff bei der Reaction durch NO ersetzt wurde. Mehrere Jahre später zeigte W. Heintz[2] die Entstehung der Nitrosodiglykolamidsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diglykolamidsäure, wiederum ein Körper, in welchem eine Imidgruppe enthalten war; auf Triglykolamidsäure hatte salpetrige Säure keine Einwirkung gezeigt.

1. Liebigs Annalen 128, 151.
2. Liebigs Annalen 138, 300.

In demselben Jahre fanden Baeyer und Knop[1] bei ihren Untersuchungen über die Gruppe des Indigblau's, das Nitrosodioxindol und Nitrosooxindol, beides Verbindungen, welche bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure kein Nitroproduct gaben; und endlich gewann W. Rhode[2] im Jahre 1869 Nitrosobibenzylamin durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit roher Salpetersäure; durch reducirende Mittel wurde die Gruppe NO abgespalten und Wasserstoff dafür eingeführt, so dass eine Imidgruppe in dem durch Reduction gebildeten Körper enthalten war.

Es lag hiermit eine Reihe von Thatsachen vor, welche gestattete einigen Ueberblick zu gewinnen und die zum Theil vereinzelt dastehenden Fakta in einen Zusammenhang zu bringen. In allen den Körpern, welche bisher sich als fähig erwiesen hatten, eine Nitrosoverbindung zu bilden, war ein bestimmter Atomcomplex, eine Imidgruppe entweder mit Sicherheit nachzuweisen oder doch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Da nun bei der so häufig wiederholten Einwirkung von salpetriger Säure auf zahlreiche andere Verbindungen, in denen die genannte Gruppe sich nicht vorfand, eine Bildung von Nitrosokörpern nie beobachtet worden war, so konnte man schliessen, dass die Gegenwart der Imidgruppe eine der Hauptbedingungen für die Entstehung derselben sei.

---

1. Liebigs Annalen 140, 1.
2. Liebigs Annalen 151, 366.

So finden wir denn in der von Baeyer[1] im Jahre 1869 veröffentlichten Abhandlung: «über die Bildung von Nitrosokörpern» als unumgänglich erscheinendes Postulat die Anwesenheit einer Imidgruppe angeführt, mit der Einschränkung, dass nur Imidsubstanzen basischen Characters Nitrosoverbindungen geben, während Säureimide, wie Succinimid nicht in solche überzuführen sind.

Diese Hypothese stand mit allen bekannten Thatsachen in Einklang, denn der Umstand, dass, wie die Erfahrung gelehrt, Körper, welche die Gruppe NH_2 enthielten, bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder ihren Stickstoff ganz verloren und für die Amidgruppe eine Hydroxylgruppe austauschten, wie die Amide der fetten Reihe, oder sich die Griess'schen Diazokörper bildeten, wenn das Amid der aromatischen Reihe angehörte, schloss die primären Basen aus der Zahl der Nitrosokörper gebenden Verbindungen aus.

Die Bildung der Nitrosokörper aus tertiären Basen aber, wie Triaethylamin und Tribenzylamin sprach ja durchaus nicht dagegen, denn es fand hier eine Abspaltung der einen Kohlenwasserstoffgruppe statt und als intermediäres Product liess ohne Zwang sich die Bildung einer Imidsubstanz annehmen. Um das verschiedene Verhalten der Nitrosokörper oxydirenden und reducirenden Mitteln gegenüber zu erklären, machte Baeyer die Annahme, dass bei der Nitrosoborbitursäure, deren NO Gruppe bisher allein sich als oxydations-

---

1. Ber. d. d. ch. G. II. 682.

und reductionsfähig erwiesen hatte, die salpetrige Säure zuerst, wie auch in den anderen Fällen für den Wasserstoff einer Imidgruppe NO einführe, dass aber dieses nicht am Stickstoff hängen bleibe wie bei den übrigen Verbindungen, sondern durch Wanderung zu einem Kohlenstoffatom gelange und mit diesem in Verbindung träte, die Umsetzung also nach folgenden Gleichungen vor sich gehe:

CO	NH	CO	NH
C_3 O_2 H_2	NH	C_3 C_2 H_2	NNO
Barbitursäure.		erste Phase.	

CO	NH
C_3 O_2 HNO	NH

zweite Phase.

Nitrosobarbitursäure.

Das Gebundensein der Nitrosogruppe an ein Kohlenstoffatom war hiernach der Grund ihrer Oxydirbarkeit und Reducirbarkeit und des abweichenden Verhaltens der Nitrosobarbitursäure allen andern Nitrosokörpern gegenüber, welche bei der Einwirkung reducirender Mittel NO gegen ein Wasserstoffatom austauschten, durch oxydirende Mittel aber nicht angegriffen wurden.

Mehrere Jahre hindurch wurden keine neuen Verbindungen auf diesem Gebiete aufgefunden, bis endlich im Jahre 1874 Griess[1] wieder einen Nitrosokörper, das Nitrosoaethylanilin, entdeckte, welches, so weit es sein Character zuliess, nur Bestätigung dessen brachte, was über Entstehung und Verhalten der Nitrosover-

---

1. Ber. d. d. ch. G. VII., 218.

bindungen bekannt war. Das Nitrosoaethylanilin wurde aus Aethylanilin (einer Imidsubstanz) durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, entsprechend der Bildung des Nitrosodiaethylamins und bildete bei der Einwirkung reducirender Mittel den ursprunglichen Körper zurück, ganz in Uebereinstimmung mit der Entstehung und dem Verhalten anderer Nitrosoverbindungen mit am Stickstoff hängender Nitrosogruppe.

Kurze Zeit nachher fanden nur Baeyer und Caro[1] das am Eingang genannte Nitrosodimethylanilin, durch dessen Umsetzungen die Baeyer'sche Hypothese über den Grund des verschiedenen Verhaltens der Nitrosogruppe in den bisher bekannten Körpern eine grosse Wahrscheinlichkeit erlangt hat und die Fähigkeit jener Gruppe in die Nitro- und Amido-Gruppe überzugehen über allen Zweifel erhoben ist.

Das Nitrosodimethylanilin hält das NO am Kohlenstoff des Benzolkernes gebunden, wie nach der Entstehungsweise sich annehmen liess, durch die Zersetzung des Körpers aber in Nitrosophenol und Dimethylamin nachgewiesen ist.[2]

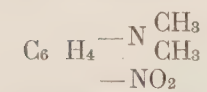
Oxydation und Reduction von NO zu NO_2 und NH_2 musste daher, wenn Baeyer's Annahme richtig war, sowohl beim Nitrosodimethylanilin, wie beim Nitrosophenol möglich sein; bei beiden Körpern wurden diese Umsetzungen ausgeführt und gelang die Ueber-

1. Ber. d. d. ch. G. VII. 809.
2. Ber. d. d. ch. G. VII. 809.

führung der Nitrosogruppe nach beiden Richtungen mit gleicher Leichtigkeit.

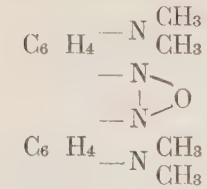
Die grosse Reactionsfähigkeit des Nitrosodimethylanilin, die sich vorzüglich der so äusserst glatten Spaltung desselben in Nitrosophenol und Dimethylamin gezeigt, liess erwarten, dass dieselbe auch in anderer Richtung sich bewähren würde. In der That gelang es ausser den beiden durch Oxydation und Reduction zu erhaltenden Endgliedern, durch geeignete Mittel ein mittleres Reductionsproduct zu gewinnen, welches mit den beiden Endgliedern zusammengestellt, eine, wenn auch lückenhafte Parallelreihe zu den bei der Reduction des Nitrobenzol's zu Anilin entstehenden Zwischengliedern aufgestellt werden kann.

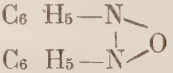
Es wurden erhalten:



entsprechend dem $C_6H_5—NO_2$

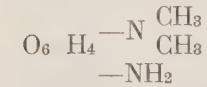
Nitrodimethylanilin. Nitrobenzol.





Azoxybenzol.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol.



$C_6H_5—NH_2$

Phenylendimethyldiamin. Anilin.

Die Gewinnung einer dem Azobenzol und Hydrazobenzol entsprechende Verbindung scheiterte an der Beständigkeit des Azoxykörpers Reductionsmitteln gegen-

über, welche mit Ausnahme von Zinn- und Salzsäure ganz ohne Einwirkung blieben, während durch Zinn- und Salzsäure sogleich das Endproduct: Phenylendimethyldiamin gebildet wurde. Der Versuch, auf anderem Wege zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen, gab unerwartete und höchst überraschende Resultate.

Professor Baeyer[1] machte die Beobachtung, dass eine aller Wahrscheinlichkeit nach Nitrosobenzol enthaltende Flüssigkeit, mit essigsäurem Anilin gelinde erwärmt, reichliche Mengen von Azobenzol bildete. Bei der Einwirkung des dimethylirten Nitrosoanilin auf Anilin konnte hiernach also ein Dimethylamidoazobenzol erwartet werden.

Der Versuch und die Analyse des gebildeten prachtvollen Körpers zeigten jedoch, dass die Einwirkung nicht in dem oben angegebenen Sinne verlief, wenigstens nicht unter den bei diesem Versuch eingehaltenen Bedingungen.

Ich gehe nun zur Beschreibung der von mir dargestellten Verbindungen über.

Nitrosodimethylanilin.

$C_6 H_4 NON (CH_3)^2$.

Mischt man 50 Theile Dimethylanilin mit 100 Theilen concentrirter Salzsäure und 600 Theilen eines Gemenges von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alcohol, kühlt auf 0^0 ab und setzt hierzu 75 Theile Amylnitrit von 0^0, so

1. Ber. d. d. ch. G. VII., 1638.

erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem dicken Brei kleiner, gelber Krystalle. Man lässt die Masse im Ganzen ungefähr zwei Stunden mit Eis gekühlt stehen, trennt dann die Flüssigkeit von den Krystallen durch Ablaufenlassen durch Leinwand und presst schliesslich den Krystallbrei möglichst stark.

Der zerkleinerte Presskuchen wird hierauf mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alcohol und Aether zu einem dünnen Brei verrieben, der Alcohol-Aether wie oben von den Krystallen getrennt und der Rückstand abermals gepresst. Das salzsaure Nitrosodimethylanilin ist nach dem Trocken dieses zweiten Presskuchens zu den meisten Zwecken rein genug, will man es aber aufbewahren, so ist ein nochmaliges Auswaschen mit Alcohol-Aether nöthig, da geringe Mengen anhaftender Salzsäure die Zersetzung des Salzes zu beschleunigen scheinen.

Aus diesem Salz erhält man die freie Base, indem man ersteres mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt und die Masse mit Aether ausschüttelt, so lange dieser noch sich dunkelgrün färbt. Von den vereinigten aetherischen Auszügen destillirt man den grössten Theil des Aethers ab, bis in der Wärme Krystalle sich auszuscheiden beginnen; die ausgegossene Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei feiner grüner Blättchen, von denen man den Aether abdunsten lässt. Um vollständig reines Material zu bekommen, hat man nur aus einer kleinen Menge siedenden Aethers umzukrystallisiren; die weniger reinen Blättchen setzen sich am Rande der Krystallisirschale

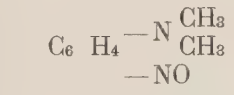
ab und sind von den vollkommen reinen mechanisch leicht zu trennen.

Das Nitrosodimethylanilin wurde aus allen Lösungsmitteln in kleinen sehr dünnen Blättchen erhalten, welche stark glänzend und von prachtvoll grüner Farbe sind. Bei sehr langsamen Verdunsten einer kalt gesättigten aetherischen Lösung kann man es in Tafeln von mehreren Centimetern Durchmesser gewinnen, jedoch mit so schmalen Seitenflächen, dass eine Messung der Krystalle nicht möglich ist.

In Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, Aceton ist das Nitrosodimethylanilin leicht löslich; siedendes Wasser nimmt es ebenfalls in ziemlich bedeutender Menge auf; in Ligroïn ist es schwer löslich.

Alle Lösungen, mit Ausnahme der wässrigen, welche eine braune Farbe hat, sind schön dunkelgrün gefärbt.

Die Formel:



	verlangt:		gefunden:	
			I.	II.
C.	64,00	—	64,06	—
H.	6,66	—	6,88	—
N.	18,66	—	—	18,72.
O.	10,66	—	—	—

Der Schmelzpunkt liegt bei 85° (uncorr.). Durch die von Baeyer aufgefundene Reaktion, wonach durch Einwirkung heisser verdünnter Lauge auf Nitrosodimethylanilin Nitrosophenol und Dimethylamin gebildet wird, und durch Ueberführung des Nitrosophenol in

das farblose Nitrophenol von 114° Schmelzpunkt, ist die Stellung der Gruppen des Nitrosodimethylanilin als Hydrochinonstellung erwiesen.

Salze des Nitrosodimethylanilin.

Salzsaures Nitrosodimethylanilin.

Das nach der von Herrn Prof. A. Baeyer [1] angegebenen und bereits angeführten Methode dargestellte Salz bildet kleine schwefelgelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser sich ziemlich schwer, leichter bei gelindem Erwärmen zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit lösen, aus der beim Verdunsten über Schwefelsäure etwas grössere Krystalle sich ausscheiden.

Erhitzt man das Salz mit ungefähr der zehnfachen Menge Wassers zum Sieden, so löst es sich auf, bei weiterem Kochen am Rückflusskühler tritt bald Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbt sich dunkelviolett und giebt nach dem Erkalten auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr freies Nitrosodimethylanilin, sondern einen voluminösen schwarzen Niederschlag unter Entwicklung von Ammoniakgeruch. Die ausgeschiedene schmierige Masse wurde nicht weiter untersucht.

Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt das Salz in sehr kleinen gelben Nadeln.

1. Ber. d. d. chem. Ges. VII, 243 u. 277.

In Aether und Alkohol-Aether ist es fast unlöslich.

Nur das vollständig von Salzsäure durch Abpressen und Auswaschen mit Alkohol-Aether befreite und gut getrocknete Salz lässt sich monatelang unverändert aufbewahren. Bringt man es nicht vollkommen trocken oder salzsäurehaltig in die Gefässe, so zeigt sich schon nach wenigen Wochen deutliche Zersetzung, indem die schwefelgelbe Farbe des frisch dargestellten Präparats in ein schmutzig Graugelb übergeht.

Die Platinverbindung konnte nicht rein erhalten werden.

Salpetersaures Nitrosodimethylanilin.

Wird erhalten durch Zusatz eines Gemisches von 1 Theil Salpetersäure und 3 Theilen Aether zu einer ätherischen Lösung (1 : 10) der freien Base bis zur völligen Fällung derselben. Der aus feinen gelben Nadeln bestehende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus der 60fachen Menge Wassers, in concentrisch gruppirten langen gelben seidenglänzenden Nadeln erhalten. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade tritt Zersetzung ein.

Das getrocknete Salz lässt sich unverändert aufbewahren.

Schwefelsaures Nitrosotimethylanilin.

Wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zur ätherischen Lösung der Base als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt. Aus der heiss gesät-

tigten wässrigen Lösung scheidet es sich in grösseren Krystallen aus; von hellerer Farbe als das salzsaure und salpetersaure Salz.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \cdot \\ NO \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} H_2SO_4$		
SO_4H_2 .	39,52 % .	39,69

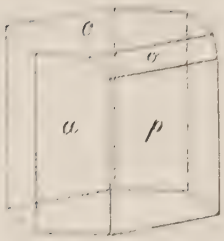
0,2619 Substanz
0,2473 SO_4 Ba = 0,1040 SO_4H_2.

In trockenem Zustand vollkommen haltbar.

Oxalsaures Nitrosodimethylanilin.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Nitrosodimethylanilin (1 : 20) eine ätherische Lösung von Oxalsäure (1 : 60), so entsteht ein dunkelrother Niederschlag; giesst man umgekehrt die Lösung der Base in die oxalsäure Flüssigkeit, so fallen intensiv gelb gefärbte mikroskopische Nadeln aus. Im ersteren Falle erhält man neutrales, in letzterem saures oxalsaures Nitrosodimethylanilin.

Das rothe neutrale Salz wird aus warm gesättigter Holzgeistlassung unter Zusatz von etwas überschüssiger Base umkrystallisirt. Nach dem Auswaschen mit Aether erhält man stark glänzende dunkelrothe Krystalle, welche Herr Dr. Bodewig die Güte hatte zu messen. Als Resultat der Untersuchung theilt er mir Folgendes mit:



«Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 1{,}655 : 1 : 0{,}8384$

Achsenschiefe 84° 9'

Glänzende, kurz säulenförmig ausgebildete Krystalle; von den Pyramidenflächen meist nur eine einzige am oberen Ende vorhanden.

Formen $c = o\ P.$
$p = \infty\ P.$
$a = \infty\ \breve{P}.\ \infty$
$o = -P.$

	Gemessen.	Berechnet.
* $p : p$ vorn	62,29	—
$p : a$ —	121,12	121,15
$c : p$ —	93,2	93,2
* $c : a$ —	95,51	—
* $c : o$ —	135,55	—
$o : p$ —	137,4	137,7

Die Auslöschungsrichtungen stehen auf $o\ P$ diagonal, auf a der Kante $a\ p$ parallel, auf der Prismenfläche schief.» —

In Wasser schwer löslich. Von Alkohol und Holzgeist leicht mit grünlich gelber Farbe aufgenommen; aus den Lösungen scheidet sich, wenn nicht überschüssige Base zugegen, stets zu Anfang etwas saures Salz aus. Durch Chloroform wird das neutrale Salz beim Erwärmen vollständig in saures Salz und freie Base zerlegt, welche letztere im Chloroform sich mit grüner Farbe löst.

Die Analyse des über SO_4H_2 getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen.

	Berechnet für:	Gefunden.
$\left(C_6H_4 \begin{matrix} N \\ NO \end{matrix} \middle\vert \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right)^2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$		
C —	50,7 . .	50,79
H —	6,1 . .	6,2

0,3349 gr. Substanz gaben: 0,1886 H_2O u. 0,6236 CO_2

Die Wasserbestimmung ergab 8,1 % Krystallwasser, berechnet 8,45 (6 Stunden auf 60°).

0,4021 gr. Substanz wog nach 6stündigem Erhitzen auf 60° 0,3694.

Das saure Salz erhält man rein durch Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Zusatz eines geringen Ueberschuss von Oxalsäure, und Auswaschen mit Aether. Stark glänzende prismatische Krystalle von gelber Farbe.

In Wasser ziemlich leicht, aber unter theilweiser Zersetzung löslich; ebenso in Alkohol und Holzgeist; die

Lösungen sind grünlich gelb. In Chloroform sehr schwer löslich.

Analyse:

	Berechnet für:	Gefunden.	
	$C_6H_4 \begin{cases} N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ NO \end{cases} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$		
		I.	II.
C	— 50,00	49,81.	49,84
H	5,00	5,30.	5,30

I. 0,1865 gr. Substanz gab 0,0892 H_2O u. 0,3407 CO_2

II. 0,3644 gr. Substanz gab 0,1738 H_2O u. 0,6660 CO_2

Pikrinsaures Nitrosodimethylanilin.

Beim Zusatz einer etwas verdünnten ätherischen Pikrinsäurelösung zu einer ätherischen Lösung der Base entsteht ein Niederschlag von pikrinsaurem Salz, welches mit Aether gewaschen, aus warmer alkoholischer Lösung (1 : 50) umkrystallisirt in bräunlich gelben Nadeln erhalten wird. In kaltem Wasser schwer, in warmen Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in feinen bräunlich gelben glänzenden Blättchen. In Benzol schwer löslich.

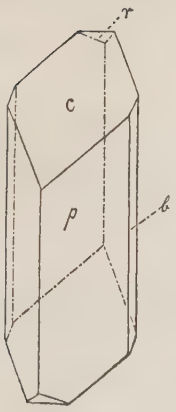
Additionsprodukte des Nitrosodimethylanilin.

Anilin und Nitrosodimethylanilin.

$$\left(C_6H_4\ NO\ N(CH_3)^2\right)_2\ C_6H_5\ NH_2.$$

Mischt man Anilin mit der zehnfachen Menge Alkohol von 91 % und löst darin eine dem Anilin gleiche Menge Nitrosodimethylanilin unter gelindem Erwärmen auf, so erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche während des Erkaltens zum grössten Theil zu Krystallen von mehr als Zolllänge erstarrt; dieselben sind nach dem Trocknen stahlblau; im durchfallenden Licht grün gefärbt. Sie lösen sich leicht in Alkohol auf; aus der resultirenden Lösung erhält man jedoch nur wenige Krystalle wieder, da sie durch Alkohol schon zum grössten Theil in Anilin und Nitrosodimethylanilin gespalten werden. Setzt man aber solcher Lösung wiederum überschüssiges Anilin zu, so erhält man beim Erkalten jene grossen Krystalle des Additionsprodukts.

In der 10fachen Menge Benzol löst sich der Körper bei gelindem Erwärmen leicht; aus der grünen Lösung erhält man prachtvoll ausgebildete Krystalle, welche Herr Prof. Groth die Güte hatte krystallographisch zu untersuchen. Er theilte mir über die, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Bodewig, angestellten Messungen Folgendes mit:



«Krystallsystem monoklin.

$a : b : c$ 2,0825 : 1 : 1,5618

$\beta = 47°, 6'$

Lang oder kurz prismatische Krystalle oft tafelförmig nach einem der beiden Flächenpaare von ∞P.

Formen $c = o\ P$.

$r = + \overline{P}\ \infty$ oben stets sehr klein.

$p = \infty\ P$.

$b = \infty\ \breve{P}\ \infty$ stets sehr schmal.

	Gemessen.	Berechnet.
* $p : p$ vorn	66,30	—
$p : b$	146,46	146,45
* $p : c$	111,55	—
* $c : r$	131,42	—

Oberflächen farbedunkelstahlblau; im durchfallenden Licht chromgrün. Mit dem Dichroskop untersucht, zeigten die Platten nach ∞P ein smaragdgrünes und

ein dunkelrothbraunes Bild. Die Auslöschungsrichtungen auf $o\ P$ diagonal, auf $\infty\ P$ schief, nicht deutlich spaltbar, sehr spröde.

Auch das salzsaure Nitrosodimethylanilin giebt auf gleiche Weise, wie oben angegeben, mit Anilin zusammengebracht, Krystalle, jedoch in weit geringerer Menge und Reinheit.

Durch Säuren wird die Verbindung sofort gespalten. Fügt man zu einer bestimmten Menge derselben so viel Salzsäure, als zur Bindung des darin enthaltenen Anilin nöthig ist, so kann man das Nitrosodimethylanilin mit Aether ausziehen.

Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber zu einer alkoholischen Lösung dieses Körpers scheiden sich nach kurzer Zeit aus der rothbraunen Flüssigkeit Krystalle der weiter unten zu besprechenden Verbindung von Nitrosodimethylanilin mit salpetersaurem Silber aus, welche ohne weitere Reinigung nahezu die für jene Verbindung erforderliche Menge Silber geben. 22,98 Pf. Ag. berechnet, 23,5 gefunden.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten Verbindung von Anilin mit Nitrosodimethylanilin ergab folgende Zahlen. Für obige Formel:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C.	67,18	66,90	—
H.	6,87	6,86	—
N.	17,81	—	17,53

I. 0,2208 Substanz gaben. 0,1365 H_2O u. 0,5418 CO_2.
II. 0,2842 Substanz gab 41 CC feuchten N bei 5° und 757 Mm.

Paratoluidin und Nitrosodimethylanilin.

$(C_6H_4\ NO\ N\ (CH_3)\ 2)_2\ C_7H_7NH_2$

Diese Verbindung entsteht auf gleiche Weise wie die Anilinverbindung. Man nimmt hierbei jedoch besser einen nicht so bedeutenden Uberschuss an Toluidin; als das beste Verhältniss stellte sich heraus: 1 Theil Toluidin in 10 Theilen Alkohol von 91 % gelöst, wird mit 2 Theilen Nitrosodimethylanilin bis zu dessen Lösung erwärmt, die bräunlich grüne Flüssigkeit auf Uhrgläsern zur Krystallisation gestellt. Ueberdeckt man diese mit Bechergläsern, so dass der Alkohol nur langsam verdünsten kann, so erhält man ausserordentlich grosse stahlblaue Krystalle, oft über 1 Gramm schwer, deren Messung wegen der Rundung der Flächen nicht ausführbar war. Schmelzpunkt 49°.

Aus Acetonlösung erhält man ebenfalls grosse Krystalle, welche nach dem Abwischen der Mutterlauge völlig rein sind.

Aus Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol erhält man nur undeutliche Krystalle.

Analyse:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C.	67,81	67,52	—
H.	7,12	7,10	—
N.	17,19	—	16,88

I. 0,3316 Substanz gab: 0,2119 H_2O u. 0,8212 CO_2

II. 0,3827 Substanz gab: 57,5 CCM Stickstoff bei 20° u. 748 Mm.

Dimethylanilin und Netrosodimethylanilin.

Beide Körper zusammen in ungefähr gleicher Menge in dem fünffachen Gewicht Benzol unter gelindem Erwärmen gelöst, geben prachtvoll hellgrüne glänzende Krystalle, tafelartig ausgebildet, welche, sobald sie völlig trocken sind, hellgrün matte Farbe zeigen.

Die Analysen gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Phenol und Nitrosodimethylanilin.

$(C_6H_4\ NO\ N\ (CH_3)_2)_3\ C_6H_5\ OH$

Eine wässerige Lösung von Phenol bringt in einer wässerigen Lösung des Nitrosodimethylanilin gelblich braunen flockigen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen sich wieder löst, beim Erkalten wieder abscheidet. In etwas verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, ebenso wenig in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten.

Da der gebildete Körper in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurde bei seiner Darstellung verfahren wie folgt:

3 Theile (2 Mol) Nitrosodimethylanilin wurde mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, hierzu 2 Theile (1 Mol) mit etwas Wasser zusammengeschüt-

telten Phenol unter weiterem Zusammenreiben gemischt und der dunkelbraune Brei aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt.

Aus der heissgesättigten Lösung scheidet sich der grösste Theil der Verbindung in feinen gelbbraunen Blättchen aus, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge und nochmaligem Umkrystallisiren aus einer etwas grösseren Menge Wassers vollkommen rein sind.

Mit wenig Wasser erhitzt, schmilzt der Körper zu einem braunen Oel, welches beim Erkalten zu einer sehr harten Masse erstarrt, und beim Erhitzen mit einer etwas grösseren Menge Wassers sich vollständig löst.

Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure sehr lange haarfeine bräunliche Krystalle, aus warm gesättigten Lösungen kurze haarfeine Nadeln.

In Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist ist der Körper mit grüner Farbe sehr leicht löslich und krystalisirt am besten aus Benzol, aus dem man es in glänzenden gelbbraunen Blättchen erhält.

Beim anhaltenden Erhitzen auf 70° färbt sich der Körper mehr und mehr grün unter bedeutender Gewichtsabnahme; nach 12—14 Stunden hat die ganze Masse die grüne Farbe des Nitrosodimethylanilin angenommen, welches in der That allein zurückbleibt, während Phenol verflüchtet wird, der Schmelzpunkt des grünen Rückstandes wurde gleich dem des Nitrosodimethylanilin gefunden (85° uncorr).

Auch auf anderem Wege lässt sich diese so leicht zersetzbare Verbindung in ihre Componenten spalten. Schüttelt man einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird das Phenol von dieser aufgenommen und Nitrosodimethylanilin kann mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben in kleinen grünen Blättchen erhalten werden.

Die Analysen ergeben folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C.	67,00	66,48	—
H.	6,59	6,59	—
N.	14,21	—	14,52

I. 0,2032 Substanz gab: 0,1208 H_2O u. 0,4955 CO_2
II. 0,3709 Substanz gab: 47,5 CCM Stickstoff bei 18,5° und 751 Mm.

Der Kohlenstoff wurde noch bei mehreren anderen Analysen etwas zu niedrig gefunden, in Folge hartnäckig anhängenden Nitrosodimethylanilins.

Silberverbindung des Nitrosodimethylanilin.

$(C_6H_4\ NO\ N\ (CH_3)_2)_2\ AgNO_3$

In einer ätherischen Lösung des Nitrosodimethylanilin erzeugt eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber einen rothen Niederschlag einer Silberverbindung; bei einer hinreichenden Menge Silberlösung wird sämmtliches Nitrosodimethylanilin ausgefüllt, die ätherische Flüssigkeit daher vollständig entfärbt. Da

der entstandene Niederschlag sehr fest zusammenballte, und in Folge dessen zu seiner Lösung in Wasser oder Alkohol eine höhere Temperatur angewandt werden musste, wobei theilweise Zersetzung eintrat, wurde versucht, ihn aus der alkoholischen Lösung des Nitrosodimethylanilin zu erhalten. Nach mehreren Versuchen stellte sich das folgende Verfahren als das günstigste heraus.

1 Gr. (1 Mol) Nitrosodimethylanilin in 10 CCM. Alkohol von 91 % gelöst wird mit einer Lösung von 1, 2 Gr. (1 Mol) salpetersauren Silbers in 10 CCM Wasser versetzt. Die gemischten Flüssigkeiten nehmen eine tiefrothe Färbung an; nach kurzer Zeit scheiden sich kleine Krystalle ab, welche an Menge schnell zunehmen. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde von den Krystallen abfiltrirt und die Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit sehr verdünntem Alkohol entfernt. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 1 Gr.

Die erhaltenen (dunkelstahlblauen, prachtvoll glänzenden) Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus einer bei ungefähr 25° gesättigten wässerigen Lösung, welche über Schwefelsäure in Vacuum verdunstet wurde, rein erhalten.

Die so dargestellte Verbindung bildet mehr als Millimeter im Durchmesser haltende, dunkelstahlblaue, prachtvoll glänzende Krystalle, welche im durchfallendem Licht granatroth erscheinen; sie sind sehr flach tafelförmig ausgebildet und lassen nur eine scheinbar rhombische Fläche erkennen.

Aus verdünntem Alkohol lässt sich die Verbindung weniger gut umkrystallisiren, sie zersetzt sich zum Theil und die ausscheidenden Krystalle sind als haarfeine Nadeln ausgebildet, denen stets Zersetzungsprodukte anhaften.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und zersetzen sich dann plötzlich unter schwacher Verpuffung.

Die Silberbestimmung der aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab, dass dieselbe aus 2 Mol. Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. salpetersaurem Silber besteht.

Die obige Formul verlangt 22,98 % Silber; gefunden wurde 22,84 %.

0,3546 Substanz gab 0,0810 Silber.

Reductionsproducte des Nitrosodimethylanilin.

Salzsaures Phenylendimethyldiamin.

C_6H_4 (NH_2) $N(CH_3)^2$. 2HCl.

Beim Behandeln des salzsauren Nitrosodimethylanilin mit einem reducirenden Gemisch von Zinn und Salzsäure unter gelinder Erwärmung löst sich das gelbe Salz auf, die Flüssigkeit entfärbt sich bald und nach dem Erkalten scheiden sich farblose Krystalle einer Verbindung von Zinchlorür mit salzsaurem Phenylendimethyldiamin aus.

Bei der Darstellung dieses Reductionsproduktes in etwas grösserem Massstabe (bei Verarbeitung von 20—30 Gr. salzsauren Nitrosodimethylanilins), wird die Reaction leicht zu heftig, wenn man das Salz mit einem Mal in die reducirende Flüssigkeit einträgt; die Temperatur kann dabei bis zum heftigen Aufwallen der Salzsäure steigen, wobei das Gemisch sich dunkelbraun färbt und die organische Verbindung zum grössten Theil zersetzt wird, so dass nach dem Erkalten keine Ausscheidung von Krystallen stattfindet, von denen man auch beim Eindampfen der Flüssigkeit nur eine geringe Menge und zwar stark gefärbt erhält.

Es empfiehlt sich daher in das Wasserstoff entwickelnde Gemisch das Nitrosodimethylanilin in Portionen von ungefähr zwei Gramm einzutragen und mit

einem neuen Zusatz zu warten bis das gelbe Salz unter Entfärbung fast vollständig gelöst ist. Zum Schluss erhitzt man auf dem Wasserbade (wenn nöthig unter Zusatz von Zinn), bis die Reduction beendet, die Flüssigkeit also farblos geworden ist. Die nach dem Erhalten ausgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, aus welcher nach dem Abdampfen sich noch mehr von der Zinnverbindung ausscheidet, welche nun in Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte farblose Flüssigkeit nimmt beim Eindampfen eine schön hellrosa Färbung an, welche, wenn nicht ganz reine Zinnverbindung angewendet wird, bei einem gewissen Grade des Verdampfens der überschüssigen Salzsäure in ein reines Dunkelblau übergeht.

Man muss das Verdunsten der Lösuug so weit fortsetzen bis ein zäher Syrup zurückbleibt, welcher, über Aetzkalk und Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht, zu farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen erstarrt, welche über Schwefelsäure sich unzersetzt aufbewahren lassen.

Im Wasser lösen sich auch die vollständig farblosen Krystalle der reinen Verbindung mit rother Farbe, in der mit möglichst wenig Wasser bereiteten Lösung erzeugt Platinchlorid einen schmutzig braunen Niederschlag. Sehr schöne, reine Krystalle des Platindoppelsalzes erhält man jedoch, wenn man zu der Lösung des salzsauren Phenylendimethyldiamin in concentrirter Salzsäure concentrirte wässrige Lösung von Platinchlorid in geringem Ueberschuss zusetzt; nach wenigen Minuten

beginnt die Auscheidung des Doppelsalzes, welches bald fast die ganze Masse erstarren macht. Nach dem Auswaschen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether, bis dieser farblos abläuft, und Trocknen über Schwefelsäure erhält man die reine Verbindung.

Die Formel:

$C_6H_4\ NH_2\ N(CH_3)^2\ .\ 2\ HCl + PtCl_4$ verlangt.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Pt.	35,99	35,99	35,95
C.	17,50	—	17,90
H.	2,55	—	2,70

I. 0,1958 Substanz gab: 0,0705 Pt.

II. 0,1994 Substanz gab: 0,1312 CO_2, 0,0487 H_2O u. 0,0709 Pt.

Das Platindoppelsalz bildet kleine Krystalle von der Farbe des Platinsalmiak, welche schon bei gelindem Erwärmen im Luftbad fortwährend an Gewicht abnehmen; in Wasser sind dieselben leicht löslich mit rother Farbe, die Lösung wird namentlich beim Erwärmen schnell dunkel und es beginnt sich Platin auszuscheiden. In Alkohol schwer löslich mit braunrother Farbe, in Aether und Alkohol-Aether unlöslich.

Phenylendimethyldiamin.

$C_6H_4\ NH_2\ N(CH_3)^2$.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Phenylendimethyldiamin mit etwas überschüssigem

Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser in eine Retorte gebracht und destillirt; es ging eine braune Flüssigkeit über, in dem Retortenhals setzte sich eine braune feste Masse ab. Diese wurde in Aether gelöst, nach dem Verdunsten schied die schmutzig braune Substanz sich unverändert ab. Salzsäure löste mit rother Farbe, über Schwefelsäure erstarrte die salzsaure Lösung zu einer strahlich krystallinischen Masse.

Da auf diesem Wege stets nur ein schmutzig aussehend nicht krystallisirendes Produkt erhalten wurde, wurde nach einer andern Methode gesucht, um die freie Base aus dem salzsauren Salz abzuscheiden.

Es gelang dies leicht auf folgende Weise. Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Phenylendimethyldiamin eine Lösung von kohlensaurem Natron, so scheidet sich unter Entweichen der Kohlensäure eine gelblich graue körnige Masse aus, welche beim Schütteln mit Aether sich vollständig mit rother Farbe löst, während die Chlornatriumhaltige Flüssigkeit eine schön blaue Färbung annimmt. Verdunstet man den Aether mit Hülfe der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erstarrt schliesslich der Rückstand zu einer strahlig krystallinischen Masse von hellbräunlich rother Farbe, die auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht farblos zu erhalten ist, da stets eine geringe Zersetzung eines Theiles der Substanz vor sich geht.

Durch Reduktion des Nitrosodimethylanilin vermittelst alkoholischen Schwefelammoniums erhält man ebenfalls Phenylendimethyldiamin.

Eine ätherische Lösung der Base scheidet aus Silbersalzlösung metallisches Silber aus.

Das Phenylendimethyldiamin kann in keiner Weise vor weiterer Zersetzung geschützt werden, ob im trocknen Gefäss, oder über Schwefelsäure, oder im Vacuum aufbewahrt, stets nimmt es nach einigen Tagen eine immer dunkler werdende Färbung an und verliert sein krystallinisches Aussehen. Da es ausserdem sehr hygroskopisch ist, wurde auf eine Analyse, von der doch keine genauen Zahlen zu erwarten waren, verzichtet, und die Analyse der Platinverbindung des salzsauren Salzes als genügender Beleg für die Formel:

$$C_6 H_4 NH_2 N (CH_3)^{2\cdot}$$

d. i. Phenylendimethyldiamin angenommen.

Schwefelsaures Phenylendimethyldiamin.

Aus der ätherischen Lösung der freien Base kann man durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure das schwefelsaure Salz erhalten.

Man wendet am besten eine in dem Verhältniss 1 : 8 verdünnte Säure an; diese entfärbt, wenn nicht überschüssige Base vorhanden, die ätherische Lösung vollständig, während die entstandene wässerige Lösung des Salzes eine rothe Flüssigkeit bildet. Nach Abgiessen der entfärbten Lösung erstarrt, auf erneuten Zusatz von gelöster Base die wässerige Flüssigkeit schliesslich zu einem Brei feiner Krystallblättchen, aus dem man nach dem Auswaschen mit Aether und Abpressen zwischen

Fliespapier fast farblose Krystalle erhält. Dieselben sind nicht beständig, sie färben sich nach einigen Tagen und werden schliesslich fast schwarz.

Die wässerige Lösung über Schwefelsäure verdünstet, scheidet stets stark gefärbte Krystalle ab.

Salpetersaures Phenylendimethyldiamin.

Wird wie das schwefelsaure Salz durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure 1 : 3 dargestellt; es wurde nur röthlich gefärbt erhalten, es ist unbeständig wie die schwefelsaure Verbindung.

Es liess sich erwarten, dass nach Analogie der Bildung des salpetersauren Diazobensol aus salpetersaurem Anilin und Stickstoffdioxyd, aus dem salpetersauren Phenylendimethyldiamin unter gleichen Bedingungen sich eine substituirte Diazoverbindung erhalten liesse, falls nicht eine Abspaltung der Gruppe $N(CH_3)^2$ stattfand. Es musste, wenn letzteres nicht eintrat, ein Körper erhalten, werden von der Zusammensetzung

$$C^6H_4 \begin{cases} N \left| \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right. \\ NN - NO_3 \end{cases}$$

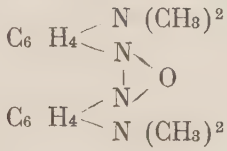
die entsprechende schwefelsaure Verbindung aber beim Kochen mit Wasser ein Dimethylamidophenol liefern, von der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} N \left| \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right. \\ OH \end{cases}$$

Der in dieser Richtung angestellte Versuch wurde nicht zu Ende geführt, die Reaktion verlief, so weit sie beobachtet, wie bei der Darstellung des salpetersauren Diazobenzol.

Salpetersaures Phenylendimethyldiamin mit so viel Wasser übergossen, dass ein dünner Brei entstand, wurde mit Eis gekühlt und Stickstoffdioxyd eingeleitet, bis durch Jodkalium ein Ueberschuss an letzterem nachgewiesen werden konnte. Die dunkelbraune Flüssigkeit mit einer kalten Lösung von Kaliumdichromat im Ueberschuss versetzt, gab mit verdünnter Salzsäure einen gelben Niederschlag; derselbe zersetzte sich während des Abfiltrirens der Flüssigkeit.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol.



Während bei der Einwirkung verdünnter wässriger Kalilauge auf salzsaures Nitrosodimethylanilin, wie A. Baeyer in dem oben bereits citirten Bericht gezeigt hat, Nitrosophenol und Dimethylamin entsteht, verläuft der Process in ganz anderer Weise, wenn alkoholisches Kali mit jenem Salz zusammengebracht wird.

Uebergiesst man dieses mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Masse schon ohne Anwendung von Wärme rothbraun; nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade ist

die Reaction vollendet, die ganze Masse ist zu einem Brei röthlicher Krystalle erstarrt. Man saugt die überschüssige Lauge davon ab und wäscht mit kaltem Wasser, worin der entstandene Körper sehr wenig löslich ist, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Zur weiteren Reinigung löst man in concentrirter Salzsäure, filtrirt durch Asbest und giesst diese Lösung in sehr verdünntes Amoniak; der entstandene hellgelbe amorphe Niederschlag giebt nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol die reine Verbindung.

Die obige Formel

Verlangt:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	67,60	66,78	67,8	—
H	7,04	7,12	7,1	—
N	19,72	—	—	19,61
O	5,63	—	—	—

I. (aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt) 0,2610 Substanz: 0,6392 CO_2, 0,1679 H_2O,

II. 0,2873 Substanz: 0,7146 CO_2, 0,1854 H_2O,

III. 0,3147 Substanz: 51,5 CCM Stickstoff bei 7° C und 753 MM Druck.

Das Tetramethyldiamidoazoxybenzol bildet aus Benzol krystallisirt bronzebraune sammetglänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 238—239° liegt. Es ist im Wasser, Aether, Holzgeist, Essigäther, Ligroïn schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heissem Wasser und Alkohol; Chloroform nimmt schon bei gewöhnlicher

Temperatur reichlich davon auf, aus der Lösung scheidet sich die Base jedoch amorph aus. Am besten krystallisirt der Körper aus siedendem Benzol, das ihn ziemlich schwer löst, oder aus absolutem Alcohol, wenn man ihn mit der zwanzigfachen Menge desselben in zugeschmolzenen Röhren bis zur Lösung erhitzt.

Alkoholisches Kali zersetzt ihn auch bei längerem Erhitzen nicht weiter. Alkoholisches Schwefelammonium, schweflige Säure und hydroschweflige Säure sowie Natriumamalgam wirken nicht darauf ein. Zinn und Salzsäure reduciren ihn leicht; die rothe Färbung der salzsauren Lösung verschwindet bald und die farblose Lösung, nach dem Verdampfen überschüssiger Salzsäure mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, hinterlässt beim Eindampfen farblose sehr hygroskopische Krystalle, die in Wasser sich mit rother Farbe lösen. In concentrirter Salzsäure gelöst geben diese mit Platinchlorid ein gelbes Salz, dessen Analyse das Reductionsproduct als Phenylendimethyldiamin erkennen liess.

Die Platinverbindung des salzsauren Salzes verlangt:

		Gefunden.
Pt:	35,99	36,1

0,2585 Substanz: 0,0934 Pt.

Salzsaures Tetramethyldiamidoazoxybenzol.

Concentrirte Salzsäure nimmt die Azoxyverbindung in grosser Menge auf; man löst in der möglichst geringen Menge Säure und versetzt mit dem doppelten Volum Alkohol-Aether, worauf nach kurzer Zeit sich die salzsaure Azoxyverbindung in prachtvoll schil-

lernden gelbgrünen Blättchen ausscheidet; man saugt die braune Mutterlauge ab, wäscht mit Alkohol-Aether aus und trocknet.

Man erhält so glänzende, gelbliche Krystallflitter, welche in heissem Alkohol wenig, in angesäuertem Alkohol reichlich löslich sind. Die Lösung in Chloroform, von dem das Salz sehr leicht gelöst wird, hat eine intensiv grüne Farbe; aus derselben krystallisirt es in gelbbraunen Krystallen.

Durch Wasser wird das Salz zersetzt, erwärmt man es damit, so scheidet sich ein gelbes amorphes Pulver aus, wahrscheinlich ein basisches Salz, während die saure Flüssigkeit vollständig farblos ist. Freie Base entsteht hierbei wie es scheint nicht, denn diese ist in Wasser wenn auch wenig, so doch so weit löslich, dass sie dasselbe gelblich färbt.

Auch aus der rothen Lösung des Salzes in concentrirter Salzsäure wird durch viel Wasser jener gelbe Niederschlag abgeschieden.

Mit Platinchlorid giebt das neutrale salzsaure Salz auch in sehr verdünnten, stark sauren Lösungen einen Niederschlag von gelber Farbe, und zwar entsteht je nach der Menge des angewandten Platinchlorids eine Verbindung von 1 Mol. Platinchlorid auf 1 Mol. salzsaures Salz + 1 Mol. Wasser, oder von 2 Mol. Platinchlorid auf 1 Mol. Salz + 1 Mol. Wasser.

Bei Anwendung der doppelten Menge des für das letztere Verhältniss berechneten Platinchlorids wurde in sehr verdünnten, sauren Lösungen ein Niederschlag

erhalten, dessen Analyse nahezu dem in der folgender Formel berechneten Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Platin entsprach.

$C_{16}\ H_{20}\ N_4\ O\ .\ 2\ HCl + PtCl_4 + H_2\ O.$

	Verlangt.		Gefunden.
Pt.	27,60	—	26,45.
C.	26,88	—	28,00.
H.	3,36	—	3,77.

0,2441 Substanz : 0,0829 H_2O,
0,2506 CO_2 und 0,0645 Pt.

Es war hierbei also offenbar salzsaures Tetramethyldiamidoazoxybenzol dem Platindoppelsalz beigemengt; der Versuch, letzteres durch Umkrystallisiren aus heisser saurer Lösung zu reinigen, misslang. Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen sehr kleinen Krystalle ergaben einen noch geringeren Platingehalt.

Als nun bei wiederholter Darstellung ein noch grösserer Ueberschuss von Platinchlorid angewandt wurde, bestand der Niederschlag aus jener zweiten, oben erwähnten Doppelverbindung, in geringer Menge gemischt mit der Platinärmeren.

Die Formel:

$C_{16}\ H_{20}\ N_4\ O\ .\ 2\ HCl + 2\ PtCl_4 + H_2\ O.$

	Verlangt.	Gefunden.
Pt.	37,47 %	37,10 %

0,1611 Substanz : 0,0598 Pt.

Schwefelsaures Tetramethyldiamidoazoxybenzol.

Wird durch Auflösen der Basis in möglichst geringer Menge etwas verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) und Ausfällen durch Alkohol-Aether erhalten; nach dem Auswaschen mit jenem Gemisch und Trocknen bildet es rothbraune glänzende Blättchen, welche in verdünnter Säure leicht löslich, durch Wasser zersetzt werden.

Die Formel:

$$C_{16}\ H_{20}\ N_4\ O\ .\ SO_4\ H_2 + 2\ H_2\ O.$$

Verlangt.	Gefunden.
$SO_4\ H_2$ 23,44 %	23,6 %

0,4171 Substanz : 0,2351 SO_4 Ba = 0,0988 $SO_4\ H_2$

Salpetersaures Tetramethyldiamidoazoxybenzol.

In etwas verdünnter Salpetersäure (1 $NO_3\ H$ von 1,4 p. sp. und 3 aq.) löst sich die Basis ohne Erwärmen sehr schwer; aus der möglichst concentrirten unter Erwärmung bereiteten Lösung scheidet Alkohol-Aether das Salz in gelblich grünen glänzenden Blättchen aus. Diese sind in verdünnter Säure löslich und werden durch Wasser zersetzt; in Chloroform lösen sie sich mit dunkelgrüner Farbe und scheiden daraus beim Verdunsten desselben in goldgelben Blättchen wieder aus.

Das oxalsaure und pikrinsaure Salz krystallisirt schlecht.

Oxydationsprodukte des Nitrosodimethylanilin.

Nitrodimethylanilin.

$C_6 H_4 NO_2 N (CH_3)^2$

Eine Lösung von Ferridcyankalium mit einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin unter Zusatz von etwas Natronlauge, bis zum Verdunsten des Alkohol, zum Sieden erhitzt, gab beim Schütteln der erkalteten Lösung mit Aether zuerst eine grünlich gelbe Flüssigkeit, während die späteren Auszüge eine reinere gelbe Farbe zeigten. Der erste Auszug hinterliess beim Verdunsten bräunliche schuppige Krystalle, gemengt mit den deutlich zu erkennenden grünen Blättchen des Nitrosodimethylanilin, die anderen ätherischen Flüssigkeiten aber gelblich braune Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 56° gefunden wurde. (Nitrosodimethylanilin schmilzt bei 85°). Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure wurden die ätherischen Lösungen entfärbt; die gelbe wässerige Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure sehr dünne lange Krystalle, von schwefelgelber Farbe.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des aus den ätherischen Lösungen ausgeschiedenen Rohprodukts gelang es nicht einen Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Bessere Resultate wurden bei Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel erzielt. Lässt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Ni-

trosodimethylanilin mit einem Überschuss von übermangansaurem Kali in concentrirter wässeriger Lösung einige Stunden stehen, so erhält man nach dieser Zeit ätherische Auszüge von rein gelber Farbe. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Aethers scheiden sich aus der concentrirten Lösung hellgelbe Krystalle aus. Nach mehrfachen Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigen dieselben einen constanten Schmelzpunkt bei 160°.

Die Einwirkung des übermangansauren Kali muss zwei bis drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur dauern; extrahirt man vor Ablauf dieser Zeit mit Aether, so hinterlässt dieser einen braun gefärbten krystallinischen Rückstand. Der Schmelzpunkt eines solchen unreineren Produkts wurde bei 92—95° gefunden, während des nach der obigen Angabe bereitete bei 155° schmolz, also nahezu reine Verbindung war.

Dauert die Einwirkung des übermangansauren Kali länger, lässt man ungefähr 24 Stunden damit stehen, so ist die Ausbeute an Nitrodimethylanilin bedeutend geringer.

In heissem Alkohol und Holzgeist ist das Nitrodimethylanilin leicht löslich, ebenso in Benzol schon in der Kälte. In Aether löst es sich schwerer; in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in siedendem, aus dem es beim Erkalten in feinen Nadeln sich ausscheidet. Die aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Krystalle sind von ziemlicher Ausdehnung, jedoch mit sehr schmalen nicht messbaren Flächen.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Nitrodimethylanilin, gibt gelbe Dämpfe aus und verbrennt schliesslich ohne Verpuffung unter Zurücklassung von Kohle. Im geschlossenen Raum lässt es sich unzersetzt sublimiren.

In concentrirter Salzsäure ist es leicht löslich, das gebildete Salz wird durch Wasser wieder zersetzt.

Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Verbindung grosse bräunlich gelbe Krystalle, die sehr leicht löslich sind.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrodimethylanilin nicht oder nur in äusserst geringem Grade zersetzt; aus der erkalteten angesäuerten Lösung zieht Aether fast nur unverändertes Nitrodimethylanilin aus; nur ein äusserst geringer Anflug farbloser Krystalle konnte in dem Rückstand der ätherischen Lösung neben unveränderter Substanz beobachtet werden.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C.	57,83 %	57,60	—
H.	6,02	6,03	—
N.	16,86	—	16,55.
O.	19,27	—	—

I. 0,1807 Substanz: 0,3815 CO_2 u. 0,0982 H_2O.

II. 0,2162 Substanz: 30,5 CCM Stickstoff, bei 9,5° und 746 Mm.

Binitrodimethylanilin.

$C_6\ H_3\ (NO_2)^2\ N\ (CH_3)^2$

Salpetersäure wirkt auf Nitrosodimethylanilin äusserst leicht substituirend, gleichzeitig die Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydirend. Ein Theil Nitrosedimethylanilin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zusammengebracht gibt in der Kälte nur das salpetersaure Salz, bei sehr gelindem Erwärmen aber tritt Entwickelung von Stickstoffdioxyd auf. Die Temperatur steigt in Folge der Reaction etwas, und in wenigen Minuten ist diese vollendet. Der gebildete Körper, körnig, krystallinisch, wenn die Reaction bei möglichst minderer Temperatur verlief, oder zu einem bräunlich gelben Oel geschmolzen, wenn die Flüssigkeit sich etwas stärker erwärmte, ist fast reines Binitrodimethylanilin. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, wobei das entstandene Oel erstarrt, löst sich derselbe fast vollständig in siedendem Alkohol-Aether, und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein. Wird das zur Einleitung der Reaction nöthige Erwärmen nur um ein Geringes weiter fortgesetzt als bis zur eben eintretenden Entwickelung von Stickstoffdioxyd, so wird die Einwirkung der Salpetersäure leicht zu heftig, das ausgeschiedene Oel wird beim Erkalten und Auswaschen nicht fest, löst sich leichter in Alkohol-Aether und scheidet sich wieder als Oel ab, aus dem in keiner Weise ein krystallisirender Körper erhalten werden kann.

Das reine Binitrodimethylanilin bildet aus Alkohol-Aether umkrystallisirt gelbe, ziemlich derbe Nadeln, welche beim Auskrystallisiren sich concentrisch gruppiren; in Wasser ist es schwer löslich, aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich fast vollständig in feinen Krystallen ab. In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert aus.

Beim Kochen mit Kalilauge wird es nicht zersetzt und löst sich darin nur wenig auf.

Der Schmelzpunkt wurde bei 73,5 gefunden.

Die obige Formel

	Verlangt.	Gefunden.	
		I.	II.
C.	45,49	45,33	—
H.	4,26	4,26	—
N.	19,90	—	20,40
O.	30,33	—	—

I. 0,2181 Substanz : 0,3629 CO_2 und 0,0838 H_2O

II. 0,2756 Substanz : 47,5 CCM Stickstoff bei 11,5° C. und 759 Mm.

Versuche zur Gewinnung eines Reduktionsproductes aus dem Binitrodimethylanilin wurden bisher nicht angestellt.

Zum Schluss sage ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Baeyer Dank für die hülfreiche Unterstützung, mit welcher er bei vorliegender Arbeit mir zur Seite gestanden.